

CONCOURS D'ENTREE A L'ECOLE
MILITAIRE DE SANTE.

SESSION 2016

EPREUVE DE CHIMIE

SUJET 1

DUREE : 04 H.

Données : masses molaires atomiques en g.mol^{-1} :

$M(\text{H}) = 1$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{S}) = 32$; $M(\text{Na}) = 23$; $M(\text{I}) = 127$.

EXERCICE 1 :

Le Lugol est le nom commercial d'un antiseptique iodé. C'est une solution aqueuse de diiode (I_2) et d'iodure de potassium (KI). Cette solution est utilisée notamment pour ses propriétés antiseptiques et bactéricides. Elle agit également comme compresses des vaisseaux sanguins et diminue ainsi les risques d'hémorragies.

On se propose de vérifier si l'indication sur l'étiquette d'un lugol portant la mention « contient 1,0 % en masse de diiode (I_2) ». On effectue un dosage de ce lugol par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium ($2\text{Na}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

En solution aqueuse, l'empois d'amidon est incolore. En contact avec du diiode l'empois d'amidon se transforme en une espèce chimique de couleur bleue.

1.1. Préparation de la solution de thiosulfate de sodium.

On prépare un volume $V = 50,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration $C = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$ à partir du thiosulfate de sodium, solide pentahydraté, de formule ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

1.1.1. Calculer la masse de thiosulfate de sodium à utiliser pour préparer cette solution.

1.1.2. Préciser le matériel à utiliser, choisi de la liste ci-dessous :

pipettes jaugées de (5 mL, 10 mL, 20 mL) ; fioles jaugées de (50 mL, 100 mL, 200 mL) ; éprouvettes graduées de (25 mL, 50 mL) ; erlenmeyers de (50 mL, 100 mL) ; bechers de (50 mL, 100 mL) ; capsule, entonnoir, spatule, balance de précision ; pissette d'eau distillée.

1.2. Le dosage du lugol :

En solution aqueuse le diiode est de couleur brune ; les solutions aqueuses de thiosulfate de sodium (ou de tétrathionate de sodium) sont incolores.

On donne les potentiels standards des deux couples redox mis en jeu :

$$E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V} \text{ et } E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,53 \text{ V}.$$

On prélève, dans un bécher, un volume $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de la solution de Lugol puis on y ajoute 20 mL d'eau distillée et quelques gouttes d'empois d'amidon.

On place la solution de thiosulfate de sodium préparée dans une burette graduée de 25 mL,

1.2.1. Parmi la liste ci-dessus, quelle verrerie doit-on utiliser pour mesurer le volume de la solution de Lugol et les 20 mL d'eau distillée ? Justifier.

1.2.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction du dosage, en précisant l'espèce chimique oxydée et celle réduite.

1.2.3. L'équivalence de la réaction est observée pour un volume versé $V_E = 8,0 \text{ mL}$ de la solution de thiosulfate de sodium. Comment repère-t-on cette équivalence ?

1.2.4. Calculer les concentrations molaire et massique en diiode dans la solution commerciale de lugol.

1.2.5. A votre avis l'indication de l'étiquette est-elle correcte ? Justifier.

EXERCICE 2 :

Données : densité de l'acide benzoïque : $d_1 = 1,28$; densité du méthanol : $d_2 = 0,79$;

masse volumique de l'eau : $\rho_e = 1 \text{ kg.L}^{-1}$.

Le benzoate d'éthyle est formé à partir de l'acide benzoïque ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) et du méthanol. Le benzoate de méthyle a une odeur agréable, rappelant fortement celle de la goyave, et est donc utilisé en parfumerie. Il est également utilisé comme solvant et comme pesticide pour attirer les insectes.

On introduit dans un ballon un volume $V_1 = 9,6$ mL d'acide benzoïque, un volume $V_2 = 4$ mL de méthanol, 3 mL d'acide sulfurique concentré et quelques grains de pierre ponce. On adapte un réfrigérant à boules et le mélange réactionnel est ensuite chauffé à reflux pendant une heure. On verse ensuite le contenu du ballon dans un bécher contenant un mélange eau-glace. Il se forme deux couches liquides non miscibles.

2.1. Ecrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans le ballon. Comment nomme-t-on ce type de réaction ? Quelles sont ses caractéristiques ?

2.2. Préciser le rôle de l'acide sulfurique.

2.3. Quelle est l'utilité de ce chauffage à reflux ?

2.4. Sachant que la phase organique a une densité supérieure à celle de la phase aqueuse, proposer une méthode de séparation des phases.

2.5. Après avoir lavé et séché la phase organique, on obtient une masse $m = 8,1$ g du composé organique.

2.5.1. Calculer les quantités de matière initiales des réactifs.

2.5.2. Quelle serait la masse obtenue, du composé organique, si la réaction était totale ?

2.5.3. Calculer le rendement de la réaction.

2.5.4. Comment expliquer l'écart entre la valeur expérimentale du rendement et la valeur théorique qui est de 67 % (pour un mélange équimolaire de l'acide carboxylique et de l'alcool primaire) ?

EXERCICE 3 :

La lactose est l'un des principaux glucides, constituants du lait. En présence de bactérie, le lactose se dégrade et se transforme en acide lactique de formule semi-développée $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$.

3.1. Indiquer les groupements fonctionnels présents dans la molécule d'acide lactique.

3.2. Ecrire le couple acide/base de l'acide lactique.

Donner, en nomenclature internationale, les noms des espèces chimiques constituant ce couple acide/base.

3.3. Dans ce qui suit, le couple acide/base sera noté AH/A^- . La teneur en acide lactique d'un lait est un critère de fraîcheur. Si la teneur dépasse $5,0 \text{ g L}^{-1}$, le lait caille.

Pour un lait frais cette teneur se situe au voisinage de $1,7 \text{ g L}^{-1}$.

3.3.1. Ecrire l'équation de la réaction entre l'acide lactique et l'eau.

3.3.2. Le pH moyen d'un lait frais est de 6,7 et le pK_a du couple de l'acide lactique est $\text{pK}_a = 3,9$ à 25°C .

Déterminer le rapport des concentrations des espèces chimiques $\frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$ dans le lait étudié.

3.3.3. Préciser la forme prépondérante du couple acide/base dans le lait frais ?

3.4. Après quelques jours de conservation du lait, on veut tester son acidité. Pour cela on procède en présence d'un indicateur coloré approprié, à un titrage par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration massique 4 g.L^{-1} .

On dose un volume $V_0 = 40,0$ mL de lait, additionné de 150 mL d'eau distillée. Le volume d'hydroxyde de sodium versé pour atteindre l'équivalence est $V_E = 17$ mL.

3.4.1. Définir l'équivalence acido-basique.

3.4.2. Ecrire l'équation de la réaction de titrage.

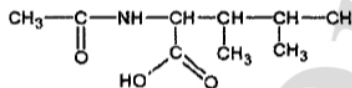
3.4.3. Calculer la concentration molaire de l'acide lactique dans le lait étudié.

3.4.4. En déduire la teneur, en g L^{-1} , du lait dosé en acide lactique et conclure sur son état de fraîcheur.

EXERCICE 4 :

L'acétylleucine est une substance chimique qui est utilisée pour le traitement des vertiges

La formule semi-développée de l'acétylleucine est :



4.1. Après avoir recopié la formule, repérer clairement les groupements fonctionnels acide carboxylique et amide.

4.2. L'acétylleucine peut être obtenue, formellement, à partir d'un acide carboxylique et d'un composé azoté, noté A.

4.2.1 Ecrire les formules semi-développées de l'acide carboxylique concerné et du composé azoté A.

4.2.2 Nommer l'acide carboxylique et le composé azoté A.

4.2.3 Préciser la nature, c'est-à-dire la famille organique, du composé azoté A.

4.3. Dans la pratique, la synthèse de l'acétylleucine se fait en chauffant à reflux un mélange du composé azoté A et de l'anhydride éthanoïque, au lieu de l'acide éthanoïque.

Pourquoi utilise-t-on l'anhydride éthanoïque plutôt que l'acide éthanoïque pour synthétiser l'acétylleucine ?

4.4. Les acides aminés dits essentiels ne peuvent être synthétisés par l'organisme et ils sont essentiels à sa croissance et son entretien. On doit donc les trouver dans l'alimentation.

On peut en citer entre autres la Leucine.

4.4.1 La molécule de leucine est-elle chirale ? Justifier.

4.4.2 Donner, en représentation de Fischer, la configuration L de la leucine.

4.5. On effectue une décarboxylation de la leucine. Il se forme, entre autre, un composé organique B.

4.5.1. Etablir l'équation bilan de la réaction et préciser la fonction ainsi que la classe du composé organique B puis donner son nom en nomenclature officielle.

4.5.2. Etablir l'équation de la réaction entre le composé organique B et l'eau et préciser les couples acido-basiques en présence.

4.6 Dans ce qui suit, on considère les acides α -aminés de formule brute $C_6H_{13}O_2N$.

L'un de ces acides α -aminés, l'acide 2-amino-3-méthylpentanoïque, usuellement appelé isoleucine, possède deux carbones asymétriques.

4.6.1. Ecrire la formule semi-développée de l'isoleucine et marquer d'un astérisque chaque carbone asymétrique.

4.6.2. Ecrire les formules semi-développées et donner les noms des trois acides α -aminés isomères de l'isoleucine.

4.6.3 En solution aqueuse, l'isoleucine donne un ion dipolaire appelé zwitterion qui coexiste avec un cation et un anion en des proportions différentes selon le pH de la solution.

Ecrire les équations des deux réactions du zwitterion avec l'eau.

Attribuer aux couples acide-base du zwitterion les valeurs de pK_A : $pK_{A1} = 2,2$ et $pK_{A2} = 9,6$.

Quelle est l'espèce prépondérante dans le duodénum où le pH est voisin de 7,4 ?

4.6.4 On réalise une réaction de condensation entre l'isoleucine et la glycine, de formule $H_2N - CH_2 - CO_2H$, pour synthétiser le dipeptide Ile-Gly.

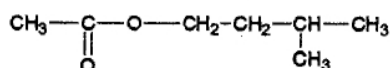
Décrire le principe de cette réaction de synthèse.

EXERCICE 5 :

L'acétate d'iso amyle a une odeur forte semblable à l'arôme de banane ou de poire.

L'huile de banane est un terme souvent utilisé pour désigner l'acétate d'iso- amyle pur.

Sa formule semi-développée est :



5.1. Donner le nom de l'acétate d'iso amyle en nomenclature systématique.

5.2. Ecrire les formules semi-développées de l'acide carboxylique et de l'alcool qui permettent la synthèse de l'acétate d'isoamyle et les nommer.

5.3. Un parfumeur décide de synthétiser l'acétate d'isoamyle, son extraction étant trop coûteuse. Il utilise alors un mélange d'acide éthanoïque et d'alcool isoamylique. Pour cela, il introduit dans un erlenmeyer un mélange équimolaire de solution d'acide éthanoïque et de solution d'alcool isoamylique.

Le mélange est maintenu à température constante. Il prélève régulièrement un échantillon du mélange qu'il refroidit brutalement puis il dose l'acide restant par une solution d'hydroxyde de sodium. n_A (mol) indique la quantité d'acide restant dans l'échantillon prélevé au cours du temps. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

| | | | | | | | | | | |
|-------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| t (en h) | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 15 | 20 | 25 |
| n_A (mol) | 1,00 | 0,82 | 0,70 | 0,54 | 0,46 | 0,41 | 0,38 | 0,35 | 0,34 | 0,34 |
| n_E (mol) | | | | | | | | | | |

5.3.1. Quel est le but du refroidissement brutal effectué avant chaque dosage ?

5.3.2. Ecrire l'équation de la réaction support du dosage..

5.3.3. Calculer la quantité de matière d'acétate d'isoamyle, notée n_E , formée aux dates des prélèvements. Compléter le tableau de mesures.

5 4 Tracer la courbe $n_E = f(t)$.

5 5 Définir la vitesse instantanée de formation de l'acétate d'isoamyle.

5 6 Calculer cette vitesse instantanée aux dates $t_1 = 2$ h et $t_2 = 20$ h.

5 7 Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$..

5 8 Déterminer graphiquement le temps de demi-réaction de cette synthèse de l'acétate d'isoamyle. (Faire apparaître clairement la construction réalisée).

6 Le parfumeur décide de refaire la même synthèse mais à une température plus élevée. Représenter, sur le même graphique que celui représentant $n_E = f(t)$, l'allure de la courbe obtenue dans ces nouvelles conditions.

FIN DU SUJET.